

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000191823 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 07 . 00**

(51) Int. Cl.

C08J 9/26
H01M 2/16
// C08L 77:10

(21) Application number: **11279557**

(22) Date of filing: **30 . 09 . 99**

(30) Priority: **19 . 10 . 99 JP 10296634**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **IGARASHI SATOSHI**
OMICHI TAKAHIRO

**(54) WHOLLY AROMATIC POLYAMIDE POROUS
MEMBRANE AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide wholly aromatic polyamide porous membranes good in substance permeability and, simultaneously, good in heat resistance, mechanical strength, and external appearance, and suitable for heat-resistant separation filtering membranes, battery separators and the like, and a method for producing the same.

SOLUTION: Wholly aromatic polyamide porous

membranes having a MacMillan's number of 1-100 and a tensile modulus at 100°C of not smaller than 100 kg/mm² are produced by treating a fine particle dispersion membrane formed from a fine particle dispersion overall aromatic polyamide solution comprising an overall aromatic polyamide, inert fine particles, and a solvent which dissolves the wholly aromatic polyamide but does not dissolve the fine particles in a bath liquid which does not dissolve the wholly aromatic polyamide but dissolves the fine particles to dissolve and remove the fine particles from the membrane.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191823

(P2000-191823A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2
	C F G		C F G
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
// C 0 8 L 77:10			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-279557	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成11年9月30日 (1999.9.30)	(72) 発明者	五十嵐 聡 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(31) 優先権主張番号	特願平10-296634	(72) 発明者	大道 高弘 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(32) 優先日	平成10年10月19日 (1998.10.19)	(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 全芳香族ポリアミド多孔膜及びその製造方法

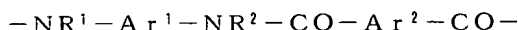
(57) 【要約】

【課題】 物質透過性が良好で、かつ耐熱性、機械的強度、外観が良好な、耐熱性分離ろ過膜、電池用セパレーター等として好適な、全芳香族ポリアミド多孔膜とそれを製造する方法を提供する。

【解決手段】 全芳香族ポリアミドと、不活性微粒子と、該全芳香族ポリアミドを溶解しかつ該微粒子を溶解しない溶媒とからなる微粒子分散全芳香族ポリアミド溶液とから製膜した微粒子分散膜を、該全芳香族ポリアミドを溶解せずかつ該微粒子を溶解しうる溶液中で処理し、該膜中から微粒子を溶解除去することにより、マクミラン数が1~100で100℃における引張弾性率が100kg/mm²以上である全芳香族ポリアミド多孔膜を製造する。

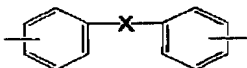
【特許請求の範囲】

【請求項1】 全芳香族ポリアミドと、不活性微粒子と、該全芳香族ポリアミドを溶解しかつ該微粒子を溶解しない溶媒とからなる微粒子分散全芳香族ポリアミド溶液とから製膜した微粒子分散膜を、該全芳香族ポリアミドを溶解せずかつ該微粒子を溶解しうる溶液中で処理し、該膜中から微粒子を溶解除去することを特徴とする *



(ここでR¹及びR²は、同一もしくは相異なり、水素原子、ハロゲン原子及び炭素数5以下のアルキル基からなる群から選ばれ、Ar¹及びAr²は、同一もしくは相異なり、置換基を有してもよいオルトフェニレン基、メタフェニレン基、パラフェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,5-ピリジレン基及び下記式(2)で示される2価の基から選択される。)

【化2】



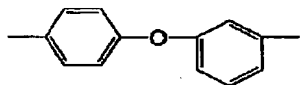
(2)

(ここで、Xは、エーテル基、スルフィド基、メチレン基、カルボニル基及びスルフォニル基からなる群から選ばれる。)

【請求項3】 前記全芳香族ポリアミドが、上記式

(1)で表わされる繰り返し単位中のAr¹及びAr²の合計量の少なくとも7.5モル%が下記式(3)で表わされる単位からなるパラ配向全芳香族ポリアミドであることを特徴とする、請求項2に記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【化3】



(3)

【請求項4】 全芳香族ポリアミドを溶解する溶媒がアミド系溶媒であることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項5】 前記微粒子分散溶液中の固形分の内、全芳香族ポリアミドの割合が10～70容量%であることを特徴とする、請求項1～請求項4記載のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項6】 前記微粒子の平均粒子径が製膜した微粒子分散膜の厚さの1/50～1/5の範囲にあることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項7】 前記微粒子が金属又は金属化合物であることを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項8】 前記微粒子分散溶液は、更に、前記全芳香族ポリアミドと互いに溶け合わず、全芳香族ポリアミド

*る、全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項2】 前記全芳香族ポリアミドが、下記式

(1)で表わされる繰り返し単位から実質的になる全芳香族ポリアミドであることを特徴とする、請求項1に記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【化1】

(1)

ドを溶解するための溶媒に溶解し、かつ、前記全芳香族ポリアミドが溶解しない溶媒に溶解する有機物質を溶解していることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項9】 前記有機物質がポリアルキレンオキサイドであることを特徴とする、請求項8に記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項10】 前記微粒子分散膜は、少なくとも、溶液流延乾燥工程及び湿式凝固工程の順からなる2工程を経て製膜されることを特徴とする、請求項1～請求項9のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項11】 溶液流延乾燥工程において、その乾燥温度が(該溶媒の沸点-60℃)以上であることを特徴とする、請求項10に記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項12】 前記微粒子を溶解除去する溶液が、5規定以下の濃度のアルカリ水溶液又は5規定以下の濃度の酸水溶液であることを特徴とする、請求項1～請求項11のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項13】 前記全芳香族ポリアミド多孔膜は、前記微粒子を溶解除去する工程の前か後に、少なくとも一方向に1.2倍以上延伸されることを特徴とする、請求項1～請求項12のいずれかに記載の全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【請求項14】 請求項1～請求項13のいずれかに記載の製造方法で作製される全芳香族ポリアミド多孔膜であって、マクミラン数が1より大きく100以下であり、更に100℃における引張弾性率が100kgf/mm²以上であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜。

【請求項15】 マクミラン数が1より大きく40以下であることを特徴とする、請求項14記載の全芳香族ポリアミド多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全芳香族ポリアミドからなる、高強度、高耐熱性の多孔膜及びその製造方法に関する。更に詳細しくは、分離ろ過用のフィルター、低強度のフィルムや構造体用の支持膜、電気二重層キャパシター、電池用セパレーター等に好適な、機械的

強度及び耐熱性に優れた全芳香族ポリアミド多孔膜（多孔質フィルム）及び該多孔膜を工業的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高分子重合体の多孔質膜は、分離ろ過用のフィルター、低強度フィルムや構造体用の支持膜、電気二重層キャパシター、電池用セパレーター等々に使用されている。

【0003】このような高分子多孔膜としては、例えば、特開平3-64334号公報等に記載されているようなポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン多孔膜、特公昭54-34790号公報、特開昭58-179243号公報、特開昭58-210934号公報に記載されているようなポリエステル多孔膜等がある。しかし、このようなポリオレフィンやポリエステルの多孔膜においては、耐熱性と機械的強度が要求される用途では使用が難しい。例えば、近年ではポリエチレン多孔膜がリチウムイオン二次電池に用いられているが、リチウムイオン二次電池では可燃性の有機溶媒を電解液に使用している関係で、非常に安全性が重要であるにも拘わらず、ポリエチレン多孔膜は、特に外部短絡等による異常昇温時に、容易に溶融してしまい、電池内部で更に電極短絡してしまうという問題がある。また、高温溶液のろ過等では、たとえ多孔膜が溶融する温度以下であっても、多孔膜の機械的強度が急激に低下してしまい、破断し易くなる。

【0004】また、特開平6-263904号公報、特開平6-263906号公報等には、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミドの多孔膜が提案されているが、必ずしも十分な機械的強度、耐熱性を備えていないため、その用途が限られている。

【0005】一方、全芳香族ポリアミドは、一般に、機械的強度が高くかつ優れた耐熱性を有する。既に、このような全芳香族ポリアミドの特性を生かして、全芳香族ポリアミド繊維が機械的強度、耐熱性が要求される繊維用途で利用されている。更に同様の目的で、全芳香族ポリアミドフィルムが「繊維学会誌」Vol. 48, No. 1 (1992) 43-48頁にて提案されている。

【0006】また、特開平5-290822号公報、特開平5-335005号公報、特開平7-37571号公報では、全芳香族ポリアミド繊維を用いた不織布が耐熱性の観点から提案されている。しかしながら、このような不織布では機械的強度を保つために100 μ m程度の厚みより薄くすることは難しく、より高度な市場要求に応えることができない。

【0007】全芳香族ポリアミド繊維の不織布を、単純に加圧プレスして機械的強度を保ったまま膜厚を下げることは可能であるが、その場合、不織布の空隙率が低下するため、ガス、液体等の透過度が低下してしまう。また、不織布表面はいわゆる多孔膜に比べて不均一で、微

視的には場所によりガス、液体等の透過度に大きな差がある場合がある。

【0008】このため、全芳香族ポリアミドの多孔膜が検討されている。全芳香族ポリアミドは、溶融温度が熱分解温度より高く溶融押出製膜技術を用いた製膜が困難であるため、通常、溶液流延法によって製膜されるのが一般的である。そこで、膜厚が薄い全芳香族ポリアミド多孔膜についても次のような製法が提案されている。

【0009】特公昭59-14494号公報において10 は、全芳香族ポリアミド溶液を基板上に流延し、0℃以下の温度で冷却固化した後、引き続きその近傍の温度で溶媒を抽出するという技術が紹介されている。しかしながら、この場合、冷却温度によって形成される膜の空孔形状が異なる、或いは、冷却温度が十分に制御されていても溶液流延した時の溶液膜厚の変動により空孔形状にバラツキが生じる、という問題があり、実際の製造工程では均一な空孔形状の多孔膜を製膜するのが難しい。

【0010】また、特公昭59-36939号公報、特開昭53-144974号公報、特公昭61-51928号公報、特開昭59-59213号公報、特公平4-12171号公報、特開平2-222430号公報、特開平10-6453号公報等においては、全芳香族ポリアミド溶液を流延後凝固浴中に浸漬することで全芳香族ポリアミド多孔質膜を製膜するという、いわゆる湿式凝固製膜法が記載されているが、この場合も、「繊維学会誌」Vol. 48, No. 2 (1992) 49-67頁に例示されているように、膜厚方向で空孔の形状が異なったり、多孔膜表面に皮膜層が形成されたり、凝固条件の変動で空孔形状が異なってしまう場合があるため、単純な湿式凝固製膜法では空孔形状が均一な全芳香族ポリアミド多孔膜を形成するのが難しい。

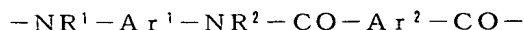
【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高耐熱性、高強度でかつ均一な空孔形状を有する全芳香族ポリアミド多孔膜及びその製造方法を提供することを目的とする。これにより、特に薄くて機械的強度と耐熱性に優れた多孔膜が要求される、耐熱性分離ろ過膜、電池用セパレーター等に好適に利用することができる全芳香族ポリアミド多孔膜が提供される。

40 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究の結果、全芳香族ポリアミドと該全芳香族ポリアミドを溶解する溶媒とからなる溶液に、この溶媒には溶解しない微粒子を分散させた混合溶液を用い、これから溶液流延乾燥法、湿式製膜法又はこれらの組み合わせで製膜した後、該膜中の微粒子を溶解除去することにより多孔膜化するという方法により、高耐熱性、高強度でかつ均一な空孔形状を有する全芳香族ポリアミド多孔膜を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

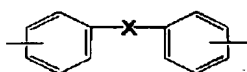
【0013】すなわち、本発明の第1は、全芳香族ポリアミドと、不活性微粒子と、該全芳香族ポリアミドを溶解しかつ該微粒子を溶解しない溶媒とからなる微粒子分散溶液から溶液流延乾燥法及び／又は湿式製膜法で製膜した製膜した微粒子分散膜を、該全芳香族ポリアミドを溶解せずかつ該微粒子を溶解しうる溶液に浸漬し、該膜中から該微粒子を溶解除去することを特徴とする、全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法に係るものである。 *



(ここで、 R^1 及び R^2 は、同一もしくは相異なり、水素原子、ハロゲン原子及び炭素数5以下のアルキル基からなる群から選ばれ、 Ar^1 及び Ar^2 は、同一もしくは相異なり、置換基を有してもよいオルトフェニレン基、メタフェニレン基、パラフェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,5-ピリジレン基及び下記式(2)で表わされる2価の基から選択される。)

【0016】

【化5】



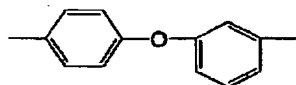
(2)

【0017】(ここで、Xは、エーテル基、スルフィド基、メチレン基、カルボニル基及びスルフォニル基からなる群から選ばれる。)

(2) 前記全芳香族ポリアミドが、上記式(1)で表わされる繰り返し単位中の Ar^1 及び Ar^2 の合計量の少なくとも7.5モル%が下記式(3)で表わされる単位からなるパラ配向全芳香族ポリアミドであることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【0018】

【化6】



(3)

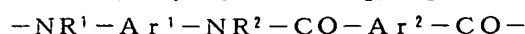
【0019】(3) 全芳香族ポリアミドを溶解する溶媒がアミド系溶媒であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(4) 前記微粒子分散溶液中の固形分の内、全芳香族ポリアミドの割合が10~70容量%であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(5) 前記微粒子の平均粒子径が、製膜した微粒子分散膜の厚さの1/50~1/5の範囲にあることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(6) 前記微粒子が金属又は金属化合物であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(7) 前記微粒子分散溶液は、更に、前記全芳香族ポリアミドと互いに溶け合わずかつ全芳香族ポリアミドを溶解するための溶媒に溶解し、かつ、前記全芳香族ポリアミド



*【0014】更に、本発明は、上記第1の発明に関して、下記の各発明を包含する。

(1) 前記全芳香族ポリアミドが、下記式(1)で表わされる繰り返し単位から実質的になる全芳香族ポリアミドであることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【0015】

【化4】

(1)

ミドが溶解しない溶媒に溶解する有機物質を含んでいることを特徴とする、全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(8) 前記有機物質がポリアルキレンオキサイド、好ましくはポリエチレンオキサイド、であり、その平均分子量が1500より大きく7500より小さいものであることを特徴とする、全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(9) 前記全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法において、該微粒子分散膜は、少なくとも、まず溶液流延乾燥工程、次いで湿式凝固工程の順からなる2工程を経て製膜されることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(10) 前記溶液流延乾燥工程において、その乾燥温度が(該溶媒の沸点-60℃)以上であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(11) 前記全芳香族ポリアミド多孔膜は、前記微粒子を溶解除去する工程の前か後に、少なくとも一方向に1.2倍以上延伸されることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

(12) 前記微粒子、好ましくは金属化合物微粒子、を溶解除去する溶液が、5規定以下の濃度のアルカリ水溶液又は5規定以下の濃度の酸水溶液であることを特徴とする全芳香族ポリアミド多孔膜の製造方法。

【0020】また、本発明の第2は、上記方法により製造される、マクミラン数が1より大きく100以下であり、更に100℃における引張弾性率が100kgf/mm²以上であることを特徴とする新規な全芳香族ポリアミド多孔膜に係るものである。この第2の発明には、マクミラン数が1より大きく40以下であり、更に100℃における引張弾性率が100kgf/mm²以上であることを特徴とする新規な全芳香族ポリアミド多孔膜の発明も包含される。

【0021】

【発明の実施の形態】(全芳香族ポリアミド) 本発明で使用する全芳香族ポリアミドとは、具体的には、下記式(1)の繰り返し単位から主としてなるポリアミドである。

【0022】

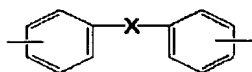
【化7】

(1)

式(1)中、 R^1 、 R^2 は、同一もしくは相異なる、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数5以下のアルキル基であり、 A_{r^1} 、 A_{r^2} はオルトフェニレン基、メタフェニレン基、パラフェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,5-ピリジレン基或いは下記式(2)で示される2価の有機基から各々独立に選択される。これらの基は芳香核を構成する水素の全部又は一部がハロゲン原子や低級アルキル基で置換されていてもよい。

【0023】

【化8】



(2)

【0024】式(2)中、Xはエーテル基、スルフィド基、メチレン基、カルボニル基又はスルフォニル基を示す。

【0025】更に、このような全芳香族ポリアミドは、複数の繰り返し単位の組み合わせからなるもの、すなわち共重合されたものでもよい。

【0026】上記のような全芳香族ポリアミドのうち、本発明で利用できる全芳香族ポリアミドとしては、後述する溶液流延乾燥法が適用できる溶媒、すなわち実質的に揮発乾燥できる溶媒、及び/又は、湿式製膜法が適用できる、すなわち溶液抽出が可能な溶媒、に溶ける全芳香族ポリアミドであればよく、その種類を特に限定するものではない。

【0027】このような全芳香族ポリアミドには、オルト配向全芳香族ポリアミド、メタ配向全芳香族ポリアミド、パラ配向全芳香族ポリアミド、メタパラ配向全芳香族ポリアミドが含まれる。しかしながら、多孔膜として望まれる機械的強度の観点からは、これらの中でもパラ配向芳香族ポリアミドを主成分とする全芳香族ポリアミドの方がより好ましい。

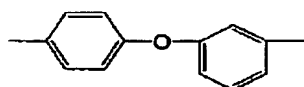
【0028】このようなパラ配向全芳香族ポリアミドには、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)に代表されるような完全パラ配向全芳香族ポリアミドも含まれる。しかしながら、溶液調製の容易性、溶液安定性、耐薬品性、かつ、機械的強度が高いという観点から上記式

(1)の繰り返し単位中の A_{r^1} 、 A_{r^2} の合計量に対し好ましくは少なくとも7.5モル%以上、より好ましくは7.5モル%以上50モル%以下の割合で下記式

(3)で表わされる基を含むパラ配向全芳香族ポリアミドが好適である。

【0029】

【化9】



(3)

【0030】なかでも、 A_{r^1} はパラフェニレン基と上

記式(3)の基との組み合わせ(A_{r^1} と A_{r^2} の合計量に対し、上記式(3)の基は15モル%以上50モル%以下)であり、 A_{r^2} はパラフェニレン基であるものが更に好ましい。

【0031】そして、このような全芳香族ポリアミドはフィルム形成能を有するもので、その重合度は、全芳香族ポリアミド多孔膜の機械的強度を十分に発現するために、高いものが好ましい。具体的には、溶媒として濃硫酸を用い、0.5g/100mlの濃度で30℃で測定した対数粘度で1.0以上が好ましく、更に1.7~3.0がより好ましい。

【0032】(溶媒)ここで全芳香族ポリアミドを溶解して安定な溶液を調製し、かつ実質的に揮発乾燥できる溶媒としては、種々の有機溶媒を用いることが出来るが、溶解性の観点から、好ましい溶媒としてアミド系溶媒を挙げることが出来る。このようなアミド系溶媒としては、例えば、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン-2、N-メチルピペリドン-2、N,N-ジメチルエチレン尿素、N,N,N',N'-テトラメチルアロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N,N-ジエチルアセトアミド、N-エチルピロリドン-2、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルプロピレン尿素及びそれらの混合系が挙げられる。特に好ましい溶媒としては、N-メチルピロリドン-2、ヘキサメチルホスホルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド及びそれらの混合系を挙げることが出来る。これらの溶媒には塩化カルシウム等の溶解促進剤を含んでもよい。

【0033】また、凝固浴で溶液抽出できる溶媒として、種々の酸溶液、有機溶媒を用いることが出来るが、具体的には無水濃硫酸や上述したアミド系溶媒を挙げることが出来る。但し、工程上無水濃硫酸の使用は危険性が高く、上記のアミド系溶媒を使用した方がより好ましい。

【0034】このような溶媒に溶解する全芳香族ポリアミドの溶液の全芳香族ポリアミドの濃度としては、全芳香族ポリアミドの重合度、溶解度、溶液粘度、製膜手段によるが、膜を効率的に作製するという観点から、1~50重量%、特に3~20重量%の範囲が好ましい。

【0035】全芳香族ポリアミドの量は、前記微粒子分散溶液中の固形分、すなわち、全芳香族ポリアミドと微粒子等、微粒子分散溶液中の溶媒成分を除去したときの残留成分量の内、全芳香族ポリアミドの割合が10~70容量%となるようにすることが好ましい。全芳香族ポリアミドが10容量%より少ないと、多孔膜としては空孔割合が大きくなるが、本発明の目的とする強度のある多孔膜が出来にくい。また、70容量%以上を超えると製膜した微粒子分散膜中で微粒子が孤立しやすくなる。こ

のような孤立微粒子は溶解除去し難くなる上、溶解できたとしても孤立空孔では多孔膜として物質透過性に寄与しない。より好ましい全芳香族ポリアミドの割合は20～60容量%である。

【0036】(不活性微粒子) 一方、本発明で用いる不活性微粒子は、全芳香族ポリアミドに対し悪影響を及ぼさない不活性な微粒子で、全芳香族ポリアミドを溶解する溶媒に不溶又は難溶であって、それとは異なる別の溶媒には溶解するものである。その平均粒子径は製膜した微粒子分散膜の厚さの1/50～1/5の範囲にあることが好ましい。ここで、製膜した微粒子分散膜とは、該微粒子を含む全芳香族ポリアミド溶液から溶液流延乾燥法及び/又は湿式製膜法で製膜した時点の膜のことで、用途によってその膜の厚さは選択される。構造材料の支持材等で使用する場合には膜厚は特に限定されないが、気体、液体等の物質を通過させるための膜として使用する場合、或いは製造上分散した微粒子を効率良く溶解除去しなければならない場合、膜厚として1mm以下、好ましくは0.5mm以下がよい。更に、膜厚の下限値に対しては特に限定するものではないが、製膜後の取り扱い性の観点から1μm以上が好ましい。

【0037】このような膜厚に応じて使用する微粒子の平均粒子径が選択されるが、膜厚の1/50よりも小さい場合、微粒子溶解除去時に溶解液が浸透しにくく、溶解処理後でも微粒子が残留しやすくなる上、空孔が出来たとしてもその膜の空孔として有効に作用しなくなり、物質透過性が相対的に低下することがある。また、膜厚の1/5よりも大きい場合、多孔膜の機械的強度が極端に低下する傾向がある。

【0038】一方、このような微粒子の添加量は、前述のように分散溶液中の全芳香族ポリアミドの量で規定され、前記微粒子分散溶液中の固形分、すなわち、全芳香族ポリアミド単独と微粒子等、微粒子分散溶液中の溶媒成分を除去したときの残留成分量の内、全芳香族ポリアミドの割合が10～70容量%となるようにすることが好ましい。このような微粒子の添加量は、前記微粒子分散溶液中の全芳香族ポリアミドの量で規定され、前記微粒子分散溶液中の固形分、すなわち、全芳香族ポリアミド単独と微粒子等、微粒子分散溶液中の溶媒成分を除去したときの残留成分量の内、全芳香族ポリアミドの割合が10～70容量%となるようにすることが好ましい。全芳香族ポリアミドが10容量%よりも少なくなると、多孔膜としては空孔割合が大きくなるが、本発明の目的とする強度のある多孔膜が出来にくい。また、70容量%を超えると製膜した微粒子分散膜中で微粒子が孤立しやすくなる。このような孤立微粒子は溶解除去し難くなる上、溶解できたとしても孤立空孔では多孔膜として物質透過性に寄与しない。より好ましい全芳香族ポリアミドの割合は20～60容量%である。全芳香族ポリアミドを基準とする微粒子の好適な添加量は、全芳香族ポリ

アミドに対し60～400容量%である。

【0039】上記不活性微粒子としては、前述の通り溶液処理にて溶解除去できるものであることが必要であるが、具体的には、5規定以下の濃度のアルカリ水溶液、5規定以下の濃度の酸水溶液又は水に溶解するものが好ましい。

【0040】不活性微粒子の材料としては、上記の条件を満たす有機材料、無機材料の広い範囲から選択されるが、微粒子の作りやすさの観点から無機材料、更に溶解性、経済性の観点から金属材料、金属化合物材料から選択するのが好ましい。

【0041】このような金属材料としては、アルミニウム、銅、鉄、インジウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、錫、亜鉛等を例示することが出来る。また、金属化合物材料としては、例えば、酸化銅(I)、酸化銅(II)、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化錫(II)、酸化亜鉛等の金属酸化物を挙げることが出来る。本発明者らの研究によれば、特に金属酸化物の使用が好ましく、とりわけ酸化亜鉛が好ましいことが判明した。ここで、上記の金属酸化物微粒子が特に好適な理由は、ポリマーを扱う温度範囲、例えば300℃での延伸時に変形しにくいこと、金属微粒子のように酸化して溶解特性が大きく変わることがないことが挙げられる。

【0042】(空孔発生促進剤) このように不活性微粒子を全芳香族ポリアミドを含む溶液に分散し、製膜した後、浴液で膜中から不活性微粒子を溶解除去することで多孔膜を良好に形成することが出来るが、より好ましくは、次に示すように、前記微粒子分散溶液中に、空孔発生を促進するための有機物質(以下、空孔発生促進剤ということがある)を更に添加するのが好ましい。すなわち、空孔発生促進剤として、a) 全芳香族ポリアミドと実質的に互いに溶け合わず、b) 全芳香族ポリアミドを溶解するための有機溶媒に溶解し、かつc) 全芳香族ポリアミドが溶解しない液体に溶解する有機物質を用い、これを不活性微粒子とともに全芳香族ポリアミド溶液に含有させ、これから製膜した後、該微粒子及び有機物質を溶解除去する方法が好適に採用される。

【0043】このような空孔発生促進剤は、言い換えれば、全芳香族ポリアミドを溶解する有機溶媒に溶解するが製膜時の溶媒除去と共に全芳香族ポリアミドと相分離するものである。この空孔発生促進剤となる有機物質としては、作業性の観点から30℃で固体のもの、すなわち、製膜後にその有機物質によって膜がべとつかないものが好ましい。そして、より好ましくは、微粒子溶解処理工程と一緒に溶解するものがよい。そのような有機物質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが好ましい。更に、水溶性がより高いという観点からポリエチレンオキサイドを挙げることが出来る。但し、ポリエチレンオ

キサイドの溶解性、融点等の特性はその平均分子量によって大きく変わるため、平均分子量が1500から7500の間にあるものが好ましい。平均分子量が1500よりも低い場合、全芳香族ポリアミドとの相分離時に好適な多孔膜構造とはならず、全芳香族ポリアミドとポリエチレンオキサイドとの二層積層構造になる場合がある。また、平均分子量が1500よりも低い場合、製膜後にも全芳香族ポリアミド溶液の溶媒を含浸してべとつく場合がある。一方平均分子量が7500よりも大きい場合、全芳香族ポリアミドを含んだ微粒子分散溶液に溶解しにくくなり、たとえ溶解させても、混合溶液がペースト状になって、流延し難くなり、膜中からの溶解除去時に溶解しにくくなる。

【0044】これらの不活性微粒子及び有機物質の添加量は、前述したとおり、それらの合計量が、前記微粒子分散溶液中の固形分の内、全芳香族ポリアミド固形分割率が10～70容量%となるようにすることが好ましい。10容量%よりも全芳香族ポリアミドが少なくなると、多孔膜としては空孔割合が大きくなるが、本発明の目的とする強度のある多孔膜が出来にくい。また、70容量%以上では製膜した微粒子分散膜中で微粒子が孤立しやすくなる。このような孤立微粒子は溶解除去し難くなる上、溶解できたとしても孤立空孔では多孔膜として物質透過性に寄与しない。一般に、空孔発生促進剤としての前記有機物質の添加量は、全芳香族ポリアミドの重量を基準にして50～300重量%が好ましい。

【0045】(微粒子分散液の調製及び製膜) 本発明では、全芳香族ポリアミドが溶解し、かつ不活性微粒子及び必要に応じて添加される空孔発生促進剤を含む微粒子分散全芳香族ポリアミド溶液を調製し、該液から微粒子分散全芳香族ポリアミドの膜状物を形成させる。

【0046】溶液の調製には、溶媒に予め不活性微粒子(及び空孔発生促進剤)を添加しておき、これに全芳香族ポリアミドを溶解してもよく、また、全芳香族ポリアミドを溶媒に溶かした溶液溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液に不活性微粒子等を添加してもよい。

【0047】その製膜は、溶液流延乾燥工程又は湿式凝固工程のみで行うことも出来るが、本発明者らの研究によれば、少なくとも、最初に溶液流延乾燥工程を行った後、引き続き湿式凝固工程を行う2工程で実施するのが好適である。ここで、溶液流延乾燥工程とは、微粒子分散全芳香族ポリアミド溶液を、ガラス、金属、プラスチック等の基板、ベルトよりなる支持体上に一定溶液厚みになるように流延し、溶媒揮発除去によって残留固形分膜を基板上に形成する工程である。溶液流延乾燥法自体は公知の技術が利用可能であり、溶液厚み、粘度等によってグラビアコーティング、ロールコーティング、ダイコーティング法等のコーティング技術から選択できる。また、溶媒揮発除去は具体的には加熱乾燥、真空乾燥、真空加熱乾燥等、公知の乾燥技術が適用できる。また、

湿式凝固工程とは、微粒子分散全芳香族ポリアミド溶液を、ガラス、金属、プラスチック等の基板上に一定溶液厚みになるように流延し、全芳香族ポリアミドの貧溶媒、かつ全芳香族ポリアミド溶解に使用している溶媒に対しては親和性を有する凝固液浴中に浸漬し、全芳香族ポリアミド溶液の溶媒成分を抽出除去し、残留固形分膜を基板上或いは凝固溶液中に形成する工程である。この際の流延は上述した公知の溶液流延法が採用可能である。

10 【0048】好適な製膜方法では、溶液流延乾燥工程で完全に溶媒揮発乾燥するのではなく、揮発途中で湿式凝固工程に切り替え、効果的に溶媒を除去する。この2つの溶媒除去工程をこの順序で組み合わせることにより、

(a) 単に溶媒を効率的に除去するという効果に加えて、支持体から容易に膜を剥離することが出来る、

(b) 最終的に作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の、支持体に接触していた膜面(支持体面)とその反対面(空気面)の表面性状が非常に近く、いずれの面も良好な物質透過性を示す、更に(c) 湿式凝固法単独で見られるその凝固条件により多孔膜の構造が大きく変化してしまうという問題点を抑制できる、という格別の効果が発現する。

20 【0049】このとき、より多孔膜の物質透過性を上げるためには、溶液流延乾燥工程において、その乾燥温度を(該全芳香族ポリアミドを溶解し、かつ該微粒子を溶解しない溶媒の沸点-60℃)以上とすることが好ましい。このように温度を上げる理由は、単に、溶媒揮発速度が上がり乾燥工程の時間が短縮されるという、製造工程上の効果だけではなく、溶媒の早い揮発により、特に微粒子分散膜表面に微細空孔ができ易いという効果も出る。そのために、物質透過性の良好な多孔質膜を作ることができる。

30 【0050】(延伸) 微粒子除去処理を行った膜はこの時点で多孔質性を発現するが、より透過性を上げる、或いは機械的強度を上げるためには、更に延伸処理を施す方が、全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を引き出すという点で好ましい。そのような延伸処理としては一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、圧延等が挙げられる。この延伸処理の時点は、後述する微粒子除去処理の前でもよいし、微粒子除去処理の後でもよい。

40 【0051】そのときの延伸倍率としては、少なくとも多孔膜の一方向に1.2倍以上延伸しなければ延伸による機械的強度の向上効果が顕著となりにくい。そして破断しない範囲内で高い倍率である方が好ましい。

50 【0052】(微粒子の溶解除去) 本発明では、上述のように製膜し、必要に応じて延伸した、微粒子分散膜から該微粒子を溶解除去して多孔膜とする。該微粒子を溶解除去するための溶解溶液は、上記の機能を有するものであれば特に限定されないが、工業的には、5規定以下の濃度のアルカリ水溶液又は5規定以下の濃度の酸水溶

液を用いるのが好ましく、微粒子の種類に応じて選択される。これより強いアルカリ、酸溶液を溶解除去に用いる場合、全芳香族ポリアミドの分解、劣化が顕著になり、出来る多孔膜の機械的強度が極端に低下してしまう場合があり、また、無水酸は全芳香族ポリアミドの溶解が生じることがあるので好ましくない。ここで用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましく、酸としては、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸が好ましい。

【0053】また、このような溶解溶液を調製する溶媒としては水が汎用的であり好ましいが、これに限るものではない。特に、微粒子が有機物質の場合は、酸やアルカリの水溶液で溶解除去するよりも微粒子が容易に溶解する有機溶媒や水を用いたほうが、効率よく溶解除去できる場合がある。その際、全芳香族ポリアミドが容易に溶解する有機溶媒は選択できない。

【0054】不活性微粒子の溶解除去は、該微粒子を含む全芳香族ポリアミド膜（微粒子分散膜）を上記の溶解溶液の浴中に浸漬することにより行われる。浸漬浴は液が流動する浴でも、液が流動しない浴でもよい。また、浴中で微粒子分散膜を静置してもよく移動させてもよい。溶解除去の条件としては、微粒子の溶解速度、飽和溶解度、溶解溶液の凝固点、沸点等にもよるが、温度として0～100℃の範囲で、24時間以内に溶解除去する方が製造工程上好ましい。

【0055】（後処理）微粒子を抽出除去した多孔膜は、必要により洗浄したのち、乾燥して製品の多孔膜となる。

【0056】（多孔膜）このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜は、通常、イオン導電性、すなわち物質の移動のし易さを表す1つの指標としてのマクミラン数が、1より大きく100以下の値であり、かつ、耐熱性、機械的強度を表す1つの指標である加熱引張弾性率が、100℃で100kgf/mm²以上となり、好ましい条件を採用したものは、マクミラン数が1より大きく40以下の値であり、かつ、加熱引張弾性率が10*

$$\text{マクミラン数} = (\text{実測抵抗値} \times \text{電極面積} / \text{多孔膜膜厚}) / \text{比抵抗} 1 \cdots (a)$$

4) 引張弾性率：引張試験はJIS規格K7127を参考にして、インストロン型引張試験機により、100℃の環境下で10cm/分の速度で行った。測定サンプルは、後延伸の方向に、長さ5cm、幅1cmとなるように切り出し、2cm間隔で引張試験を行うようにした。測定値は引張弾性率で表示した。

【0059】【実施例1】フラスコ中で窒素気流下、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル6.968gとパラフェニレンジアミン3.764gを脱水精製したN-メチルピロリドン-2（沸点202℃）の300gに溶解させた後、氷水浴で冷却した。冷却後、この溶液にテレフタル酸ジクロライドの粉末14.136gを速やかに加えて激しく攪拌した。更に、溶液の温度が反応熱

*0℃で100kgf/mm²以上となり、優れた性能を示す。

【0057】マクミラン数は測定に用いる電解液の比抵抗に対し、多孔膜に電解液を満たした状態で、見た目の比抵抗が相対的に何倍となるかを示すものであり、理論的には1以上である。一方、100という上限値はそれ以上高い値であると、良好に物質が移動できるとは言えなくなる値である。また、加熱引張弾性率は100℃の高温でも高い弾性率で、製造工程上、取り扱い上、機械的強度が有ると判断できる値として100kgf/mm²以上が好ましい。

【0058】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例、比較例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例、比較例に記載の各種の評価は以下の要領にて行った。

1) 対数粘度：重合した全芳香族ポリアミドの対数粘度は、溶媒として濃硫酸を用い、0.5g/100mlの濃度で30℃で測定した値で示した。

2) 延伸倍率：延伸は逐次二軸延伸を行った。そして、この際の延伸倍率は、前延伸倍率×後延伸倍率で表示した。

3) マクミラン数：イオン導電性を表すパラメーターであるマクミラン数は次のように求めた。まず、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを等重量比混合した有機溶媒に四弗化ホウ酸リチウムを1mol/リットル溶解した有機電解液の比抵抗1を求めた。次いで、作製した多孔膜をこの溶液に浸漬し、十分浸透した後、半径1cmの円盤状ステンレス電極間に挟み込み、ソーラトロン1260型インピーダンスアナライザーで100kHz～1Hzの間で複素インピーダンスを測定し、測定した高周波数側のデータ曲線を実数軸に外挿することで実測抵抗値を求め、下記式(a)を用いてマクミラン数を算出した。

によって50℃を越えたところで85℃に昇温し、1時間攪拌した。その後、水酸化カルシウムを5.15g添加し、副生塩酸を中和したところ、黄色透明な高粘度溶液となった。この溶液中の全芳香族ポリアミド濃度は6.0重量%であった。

【0060】対数粘度等の測定のため、この溶液の一部を取り出して水と混合し、沈殿した重合体（全芳香族ポリアミド）を分離して水洗、乾燥後、対数粘度を測定したところ、3.2であった。また、この全芳香族ポリアミドの比重は1.34であった。

【0061】一方、上記全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の50重量部、平均粒子径1μmの酸化亜鉛微粒子（高純度化学製、比重

5. 47) 37. 3重量部及びポリエチレンオキサイド(平均分子量3000) 9重量部を80℃で均一に分散混合し、酸化亜鉛微粒子分散溶液を得た。そして、この分散溶液を80℃のガラス板上に0. 4mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行い、該乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。

【0062】しかる後、この白色膜を150℃の環境下で1. 4×1. 5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に1時間浸漬し、膜中に分散した酸化亜鉛微粒子及びポリエチレンオキサイドを溶解除去した。そして純水洗浄を行い、多孔膜を得た。

【0063】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を、後掲の表1の実施例1欄に示す。これより、本発明により製造された多孔膜は、良好な強度、イオン導電性を有することが判る。

【0064】〔実施例2〕実施例1の溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部に、N-メチルピロリドン-2の50重量部、平均粒子径3μmのアルミニウム微粒子(高純度化学製、比重2. 699) 18. 4重量部及びポリエチレンオキサイド(平均分子量3000) 9重量部を80℃で均一に分散混合し、微粒子分散溶液を得た。そして、この分散溶液を80℃のガラス板上に0. 4mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行い、該乾燥処理後、自己支持性の灰色膜を得た。

【0065】引き続き、この灰色膜を150℃の環境下で1. 5×1. 5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸灰色膜を3. 5%水酸化ナトリウム水溶液中に1. 5時間浸漬し、膜中に分散したアルミニウム微粒子及びポリエチレンオキサイドを溶解除去した。その後、純水洗浄を行って多孔膜を得た。

【0066】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を、後掲の表1の実施例2欄に示す。これより、本発明により製造された多孔膜は、良好な強度、イオン導電性を有することが判る。

【0067】〔実施例3〕実施例1の溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部に、N-メチルピロリドン-2の50重量部、平均粒子径3μmのアルミニウム微粒子(高純度化学製、比重2. 699) 18. 4重量部及びポリエチレンオキサイド(平均分子量6000) 6重量部を80℃で均一に分散混合し、微粒子分散溶液を得た。そして、この混合液を80℃のガラス板上に0. 4mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行い、該乾燥処理後、自己支持性の灰色膜を得た。

【0068】引き続き、この灰色膜を150℃の環境下で1. 5×1. 5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸灰色膜を3. 5%水酸化ナトリウム水溶液に1. 5時間浸漬し、膜中に分散したアルミニウム微粒子及びポリエチレンオキサイドを溶解除去した。そして、純水洗

浄を行い多孔膜を得た。

【0069】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を、後掲の表1の実施例3欄に示す。これより、本発明により製造された多孔膜は、良好な強度、イオン導電性を有することが判る。

【0070】〔実施例4〕実施例1の溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の50重量部、平均粒子径3μmのアルミニウム微粒子(高純度化学製、比重2. 699) 12. 3重量部及びポリエチレンオキサイド(平均分子量1540) 12重量部を80℃で均一に分散混合し、微粒子分散溶液を得た。そして、この混合液を80℃のガラス板上にこの混合液を0. 4mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行い、該乾燥処理後、自己支持性の灰色膜を得た。

【0071】引き続き、この灰色膜を150℃の環境下で1. 5×1. 5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸灰色膜を3. 5%水酸化ナトリウム水溶液に1. 5時間浸漬し、膜中に分散したアルミニウム微粒子及びポリエチレンオキサイドを溶解除去した。そして、純水洗浄を行い多孔膜を得た。

【0072】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例4欄に示す。これより本発明により製造された多孔膜は、良好な強度、イオン導電性を有することが判る。

【0073】〔実施例5〕実施例1の溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の32. 7重量部、界面活性剤(花王製「ホモゲノール」L-18) 0. 7重量部及び平均粒子径1μmの酸化亜鉛微粒子(高純度化学製、比重5. 47) 21. 9重量部を、窒素気流下で70℃で均一に分散混合し、酸化亜鉛微粒子分散溶液を得た。その後、更にレベリング剤(信越化学製SH28PA) 0. 16重量部を混合した。そして、80℃のガラス板上にこの分散溶液を0. 6mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で8分間乾燥処理し、引き続き水中2分間浸漬を行った。乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。そして、この白色膜を310℃の環境下で1. 5×1. 5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に30分間浸漬し、分散した酸化亜鉛微粒子を溶解除去した。そして、純水洗浄を行って多孔膜を得た。

【0074】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例5欄に示す。これより、上記の方法で製造した本発明による多孔膜は、特に優れた加熱時の強度、イオン導電性を併有することが判る。

【0075】〔実施例6〕実施例5で調製した酸化亜鉛微粒子分散溶液に、実施例5と同様にレベリング剤(信越化学製SH28PA) 0. 16重量部混合した。そして、この酸化亜鉛微粒子分散溶液を80℃のガラス板上

に0.6mm厚となるように流延し、150℃の乾燥炉中で10分間乾燥処理、引き続き水中で2分間浸漬を行った。乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。その後、この白色膜を310℃の環境下で1.5×1.5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に30分間浸漬し、分散した酸化亜鉛微粒子を溶解除去した。そして、純水洗浄を行い多孔膜を得た。

【0076】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例6欄に示す。これより、上記の方法で製造した本発明による多孔膜は、特に優れた加熱時の強度、イオン導電性を併有することが判る。

【0077】[実施例7] 実施例6で調製した酸化亜鉛微粒子分散溶液を、80℃のガラス板上に0.6mm厚となるように流延し、180℃の乾燥炉中で8分間乾燥処理、引き続いて水中に2分間浸漬を行った。乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。

【0078】そして、この白色膜を310℃の環境下で1.5×1.5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に30分間浸漬し、分散した酸化亜鉛微粒子を溶解除去した。その後、純水洗浄を行って多孔膜を得た。

【0079】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例7欄に示す。これより、上記の方法で製造した本発明による多孔膜は、特に優れた加熱時の強度、イオン導電性を併有することが判る。

【0080】[実施例8] 実施例6で調製した酸化亜鉛微粒子分散溶液を、80℃のガラス板上に0.6mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で30分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。そして、この白色膜を310℃の環境下で1.5×

*1.5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に30分間浸漬し、分散した酸化亜鉛微粒子を溶解除去した。その後、純水洗浄を行って多孔膜を得た。

【0081】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例8欄に示す。

【0082】[実施例9] 実施例1の溶液重合により得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部に、更にN-メチルピロリドン-2の49重量部、界面活性剤(花王製ホモゲノールL-18)1重量部、そして、平均粒子径1μmの酸化亜鉛微粒子(高純度化学製、比重5.47)32.8重量部を、窒素気流下で70℃で均一に分散混合し、酸化亜鉛微粒子分散溶液を得た。その後、更にレベリング剤(信越化学製SH28PA)0.16重量部を混合した。そして、この分散溶液を80℃のガラス板上に0.8mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で12分間乾燥処理、引き続いて水中に2分間浸漬を行った。乾燥処理後、自己支持性の白色膜を得た。

【0083】引き続き、この白色膜を310℃の環境下で1.5×1.5に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸白色膜を5%硝酸水溶液に30分間浸漬し、膜中に分散した酸化亜鉛微粒子を溶解除去した。その後、純水洗浄を行って多孔膜を得た。

【0084】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を後掲の表1の実施例9欄に示す。これより、上記の方法により製造した本発明の多孔膜は、優れた強度を有し、かつ格段に良好なイオン導電性を有することが判る。

【0085】

【表1】

	膜厚 (μm)	延伸倍率	マイナシ数	加熱引張弾性率 (kgf・mm ²)	外 観
実施例1	26	1.4×1.5	28	115	均一淡黄褐色
実施例2	25	1.5×1.5	68	105	均一淡黄褐色
実施例3	26	1.5×1.5	46	182	均一淡黄褐色
実施例4	21	1.5×1.5	98	157	均一淡黄褐色
実施例5	41	1.5×1.5	37	273	均一淡黄褐色
実施例6	45	1.5×1.5	32	245	均一淡黄褐色
実施例7	42	1.5×1.5	26	256	均一淡黄褐色
実施例8	45	1.5×1.5	97	287	均一淡黄褐色
実施例9	48	1.5×1.5	16	108	均一淡黄褐色
比較例1	16	2×2	>30000		均一白濁色
比較例2	39	1.4×2	2400		均一白濁色
比較例3	20	2×2	>30000		均一淡黄褐色
比較例4	19	2×2	>30000		均一半透明膜

【0086】[比較例1] 実施例1の溶液重合で得た全芳香族ポリアミド溶液100重量部に更にN-メチルピ

ロリドン-2を50重量部混合し、製膜溶液を得た。そして、80℃のガラス板上にこの溶液を0.7mm厚となるように流延し、そのまま25℃の純水中に浸漬した。5分間後膜がガラス板から自然剥離した。その膜を純水で洗浄後、定長で乾燥処理して、自己支持性の淡黄色膜を得た。そしてこの淡黄色膜を150℃の環境下で2×2に逐次二軸延伸を行った。

【0087】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を前掲の表1の下段に示す。これより、水を凝固浴とする従来の湿式凝固法による多孔膜は、イオン導電性が極度に悪いことが判る。

【0088】〔比較例2〕実施例1で重合した全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2を50重量部混合し、製膜溶液を得た。そして、80℃のガラス板上にこの溶液を0.9mm厚となるように流延し、そのまま25℃のn-オクタノール中に浸漬した。1時間後膜がガラス板から自然剥離した。その膜を引き上げ、メタノールで洗浄後、定長で乾燥処理して、自己支持性の白色膜を得た。そしてこの白色膜を150℃の環境下で1.4×2に逐次二軸延伸を行った。

【0089】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を前掲の表1の下段に示す。これより、上記の方法による多孔膜もイオン導電性が悪いことが判る。

【0090】〔比較例3〕実施例1で重合した全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の50重量部とポリエチレンオキサイド（平均分子量3000）9重量部とを80℃で均一に分散混合し、分散溶液を得た。そして、このポリエチレンオキサイド分散溶液を100℃のガラス板上に0.7mm厚となるように流延し、150℃の乾燥炉中で25分間乾燥処理を行って、自己支持性の淡黄色膜を得た。そしてこの淡黄色膜を150℃の環境下で2×2に逐次二軸延伸を行った。次に、この延伸淡黄色膜を70℃純水中に10分間浸漬し、更にそのまま超音波洗浄処理を10分間行い、膜中に分散したポリエチレンオキサイドを溶解除去した。そして純水洗浄を行った。

【0091】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を前掲の表1の下段に1に示す。これより、この方法による多孔膜もイオン導電性が極度に悪いことが判る。

【0092】〔比較例4〕実施例1で重合した全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の50重量部、ポリエチレンオキサイド（平均分子量1000）9重量部を80℃で均一に分散混合し、ポリエチレンオキサイド分散溶液を得た。そして、100℃のガラス板上にこの分散溶液を0.7mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、自己支持性の淡黄色膜を得た。そしてこの淡黄色膜を150℃の環境下で2×2に逐次二軸延伸を行った。次にこの延伸黄色膜を70℃純水中に10分間浸漬し、更にそのまま超音波洗浄処理を行い、膜中に分散したポリエチレンオキサイドを溶解除去した。そして純水洗浄を行った。

【0093】このようにして作製した全芳香族ポリアミド多孔膜の特性を評価した結果を前掲の表1の下段に示す。これより、この多孔膜もイオン導電性が極度に悪いことが判る。

【0094】〔比較例5〕実施例1で重合した全芳香族ポリアミド溶液100重量部にN-メチルピロリドン-2の50重量部、ポリエチレンオキサイド（平均分子量7500）9重量部を80℃で均一に分散混合し、微粒子分散溶液を得た。そして、100℃のガラス板上にこの混合液を0.7mm厚となるように流延し、130℃の乾燥炉中で40分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、膜には無数に直径0.1～1mm程の大きな孔が形成され、均一な膜を作製することが出来なかった。

【0095】

【発明の効果】以上のとおり、本発明により、物質透過性が良好で、かつ耐熱性、機械的強度、外観が良好な全芳香族ポリアミド多孔膜を提供することが出来る。これにより特に薄い全芳香族ポリアミド多孔膜が要求される耐熱性分離ろ過膜、電池用セパレーター等に好適に利用することができる。